

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-6258

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月10日

C 07 D 207/452  
209/48  
209/76  
491/08  
495/18

7242-4C  
7306-4C  
7306-4C  
7430-4C  
8615-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 31 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 多次元形態を有する架橋可能オリゴマー

⑯ 特 願 昭63-595

⑰ 出 願 昭63(1988)1月5日

優先権主張 ⑱ 1987年1月5日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 000605

⑳ 発 明 者 ハイマン アール. ル アメリカ合衆国カリフォルニア州イースティツ, ローリン  
ボウイツツ グ ヒルズ, コーラル トリー レーン 26  
㉑ 発 明 者 クライド エイチ. シ アメリカ合衆国ワシントン州ベレビユー, エス. イー. フ  
エバード オーティファイフス プレース 12806  
㉒ 出 願 人 ザ ボーイング カン アメリカ合衆国 ワシントン州, シアトル, イースト マ  
パニー ジナル ウエイ サウス 7755  
㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外 2 名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

多次元形態を有する架橋可能オリゴマー

2. 特許請求の範囲

(I)

$Ar-[P-Y]_w$  ;

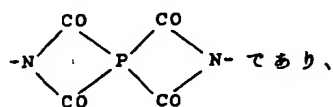
$Ar-[O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-Y]_w$  または

$Ar-[O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-(Q)-\text{CO}-Y]_w$

(式中、w は 2 より大の整数であり、そして Ar  
基上の置換可能な水素の有効数より大きくな  
く、

Ar は芳香族部分であり、

P はアミド、エーテル、エステルまたは

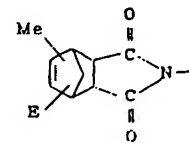
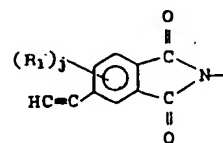
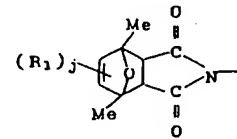
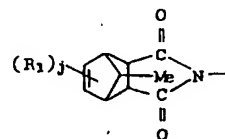
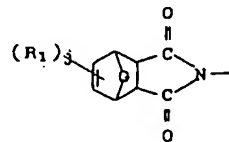
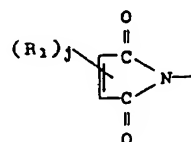


Y は  $(Z)_n$  であり、

n は 1 または 2 であり、

R は原子価 4 を有する有機基であり、

Z は



であり、

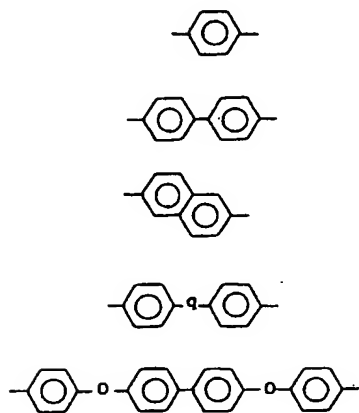
$R_1$  は低級アルキル、低級アルコキシ、アリール、フェニルまたは置換されたアリのールの何れかであり、

$j$  は 0、1 または 2 であり、

$g$  は  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  または  $-\text{SO}_2-$  であり、

$E$  はアリールまたはメタリルであり、

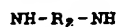
$q$  は



3

からなる群から選ばれた基であり、

(3)  $\text{Ar}$  がフェニル、ピフェニル、アザリニル、ナフテルまたは式

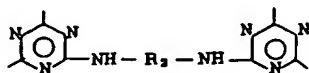


(式中、 $R_2$  は 1 個～12 個の炭素原子を含有する 2 価の炭化水素残基である)

のトリアジン誘導体からなる群から選ばれ、かつ

$\text{Ar}$  がトリアジン誘導体の場合、 $P$  が  $\text{NHCO}-$  である、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

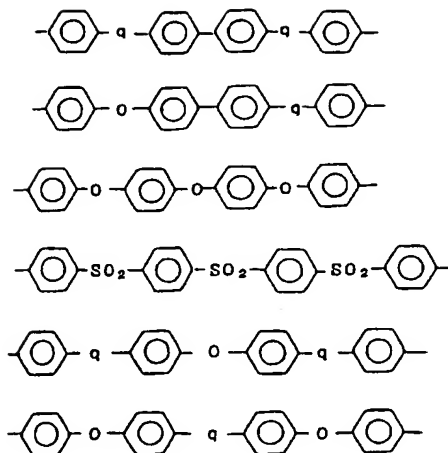
(4)  $\text{Ar}$  がフェニル、ピフェニル、アザリニル、ナフテルまたは式



(式中、 $R_2$  は 1 個～12 個の炭素原子を含有する 2 価の炭化水素残基である)

のトリアジン誘導体からなる群から選ばれ、そして

5

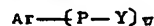


からなる群から選ばれた基であり、

$q$  は  $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$  または  $-(\text{CF}_3)_2\text{C}-$  である)

からなる群から選ばれた化合物を含むことを特徴とする、多次元形態を有する架橋可能オリゴマー。

(2) 化合物が



4

$\text{Ar}$  がトリアジン誘導体の場合、 $P$  が  $\text{NHCO}-$  である、特許請求の範囲第 2 項のオリゴマー。

(5)  $\text{Ar}$  がフェニル、ピフェニル、ナフテルまたはアザリニルからなる群から選ばれた基であり、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

(6)  $\text{Ar}$  がフェニルであり、そして  $v$  が 3 または 4 である、特許請求の範囲第 1 項のオリゴマー。

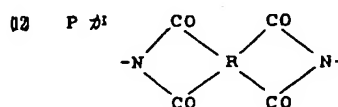
(7) 適切な阻鎖布および特許請求の範囲第 1 項のオリゴマーの有効量を含むプレプレグ。

(8) 特許請求の範囲第 1 項の硬化されたオリゴマーを含む複合材料。

(9) 特許請求の範囲第 7 項の硬化されたプレプレグを含む複合材料。

(10)  $P$  が  $\text{NHCO}-$  である、特許請求の範囲第 2 項のオリゴマー。

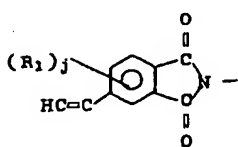
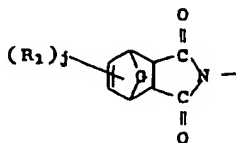
(11)  $P$  が  $-\text{CONH}-$  である、特許請求の範囲第 2 項のオリゴマー。




6

であり、かつRがピロメリト酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物または5-(2,4-ジケトテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物である、特許請求の範囲第2項のオリゴマー。

03 Yが



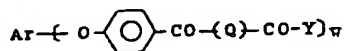
からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第2項のオリゴマー。

04 R<sub>1</sub>がOHである、特許請求の範囲第13

7

であり、そしてwが3である、特許請求の範囲第18項のオリゴマー。

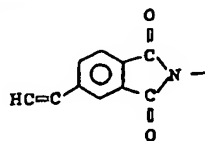
05 化合物が



からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1項のオリゴマー。

06 Arがフェニル、ピフェニル、ナフチルまたはアザリニルからなる群から選ばれる、特許請求の範囲第20項のオリゴマー。

07 Zが



であり、

そしてwが3である、特許請求の範囲第21項のオリゴマー。

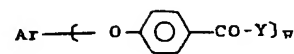
08 Arがフェニルであり、そしてwが3または4である、特許請求の範囲第2項のオリゴマー。

09 Zが

項のオリゴマー。

06 wが2である、特許請求の範囲第1項のオリゴマー。

07 化合物が

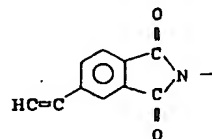


からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第1項のオリゴマー。

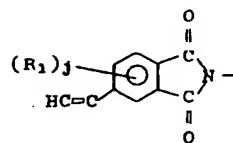
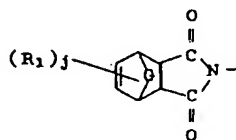
07 Arがフェニル、ピフェニル、ナフチルまたはアザリニルからなる群から選ばれる、特許請求の範囲第16項のオリゴマー。

08 Arがフェニルであり、そしてwが3または4である、特許請求の範囲第16項のオリゴマー。

09 Zが



8




からなる群から選ばれる、特許請求の範囲第23項のオリゴマー。

09 適切な溶媒中において不活性雰囲気下で Ar-NH<sub>2</sub> 少なくとも1モルを Y-COX 少なくともwモルと反応させることを特徴とする、一般式



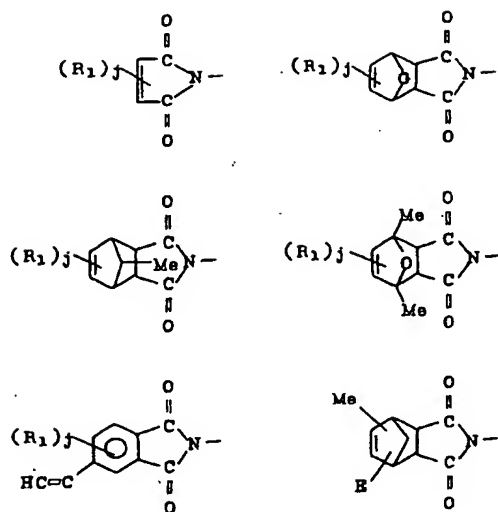
(式中 Ar は芳香族部分であり、

wは3または4であり、

Yは (2)であり

n は 1 または 2 であり、

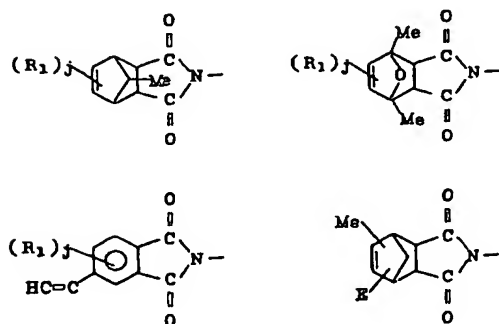
z は



であり、

R<sub>1</sub> は低級アルキル、低級アルコキシ、アリー  
ル、フェニルまたは置換されたアリーの何  
れかであり、

1 1



であり、

R<sub>1</sub> は低級アルキル、低級アルコキシ、アリー  
ル、フェニルまたは置換されたアリーの何  
れかであり、

j は 0、1 または 2 であり、

o は -CH<sub>2</sub>-、-S-、-O- または -SO<sub>2</sub>- である)

のオリゴマーの製造方法。

例 適切な溶媒中において不活性雰囲気下に

Ar (NH<sub>2</sub>)<sub>o</sub> 少なくとも 1 モルを R 基を含有する二  
無水物少なくとも o モルおよび Y-NH<sub>2</sub> 少なくとも

1 3

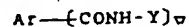
j は 0、1 または 2 であり、そして

o は -CH<sub>2</sub>-、-S-、-O- または -SO<sub>2</sub>- である)

のオリゴマーの製造方法。


例 適切な溶媒中において不活性雰囲気下に

Ar-COX 少なくとも 1 モルを Y-NH<sub>2</sub> 少なくとも w  
モルと反応させることを特徴とする、一般式



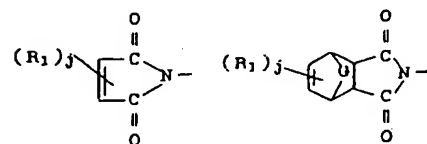
[ 式中、Ar は芳香族部分であり、

w は 3 または 4 であり、

Y は (Z)<sub>n</sub>- であり、

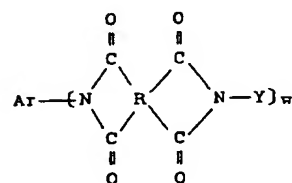
n は 1 または 2 であり、

z は




1 2

w モルと反応させることを特徴とする、一般式



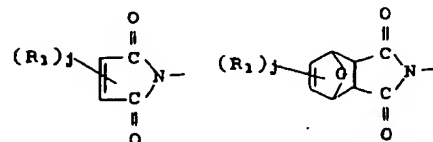
[ 式中、Ar は芳香族部分であり、

w は 3 または 4 であり、

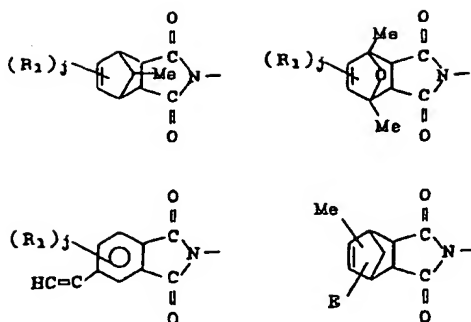
Y は (Z)<sub>n</sub>- であり、

n は 1 または 2 であり、

z は



1 4



であり、

$R$  は原子価 4 を有する有機基であり、

$R_1$  は低級アルキル、低級アルコキシ、

アリール、フェニルまたは置換された  
アリールの何れかであり、

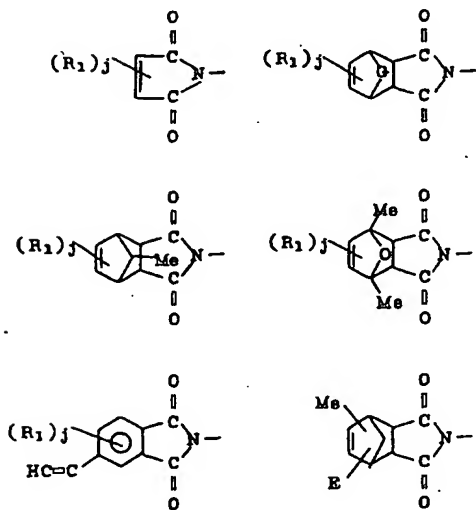
$j$  は 0、1 または 2 であり、

$Q$  は  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  または  $-\text{SO}_2-$  で  
ある]

のオリゴマーの製造方法。

図 (a) DMAC 中で塩基およびウルマン銅触媒の

1 5



であり、

$R_1$  は低級アルキル、低級アルコキシ、

アリール、フェニルまたは置換された  
アリールの何れかであり、

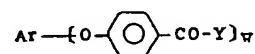
$j$  は 0、1 または 2 であり、

$Q$  は  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  または  $-\text{SO}_2-$  で

1 7

存在下にウルマンエーテル合成においてハロゲン  
置換された Ar 部分をフェノールの少なくとも化学  
当量と反応させて、アリールエーテル中間体  
を形成し、次いで

(b) 適切な溶媒中においてフリーデル・クラ  
フツ条件下に、アリールエーテル中間体を  $\text{Y}-\text{COX}$   
の少なくとも化学当量と反応させて、オリゴマ  
ーを生成することを特徴とする、一般式



[式中、Ar は芳香族部分であり、

$n$  は 3 または 4 であり、

Y は  $(Z)_m-\text{C}_6\text{H}_4$  であり、

$m$  は 1 または 2 であり、

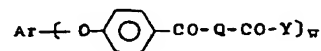
$Z$  は

ある]

のオリゴマーの製造方法。

図 (a) DMAC 中で塩基およびウルマン銅触媒の  
存在下にウルマンエーテル合成においてハロゲン  
置換された Ar 部分をフェノール少なくとも化学  
当量と反応させて、アリールエーテル中間体を  
形成し、次いで

(b) 適切な溶媒中でフリーデル・クラフツ条  
件下に、アリールエーテル中間体を一般式  
 $\text{XOC}-Q-\text{COX}$  の二酸ハロゲン化物の少なくとも化学  
当量および  $(Z)_m-\text{C}_6\text{H}_4$  の少なくとも化学当量  
と反応させて、オリゴマーを生成することを特徴  
とする、一般式



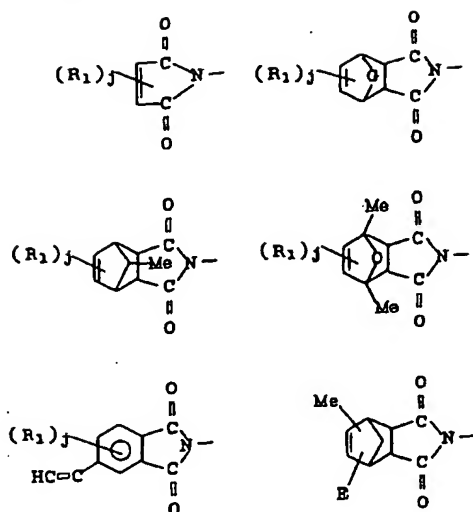
[式中、Ar は芳香族部分であり、

$n$  は 3 または 4 であり、

Y は  $(Z)_m-\text{C}_6\text{H}_4$  であり、

n は 1 または 2 であり、

Z は



であり、

Q は二置ハロゲン化物の有機 2 価の炭基であり、

R<sub>1</sub> は低級アルキル、低級アルコキシ、

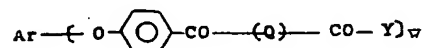
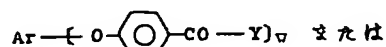
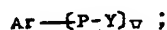
19

出発原料の硬化によつて製造された高性能耐熱性複合材料が必要とされている。

#### 発明の要約

その硬化温度を大いに越えるガラス転移温度を有する複合材料は、「市販の」出発原料の縮合によつて形成された多次元オリゴマーから製造できる。

本発明の 1 面によれば、



(式中、v は 2 より大の整数であり、そして Ar 基上の置換可能な水素の有効数より大きくなく、

Ar は芳香族部分であり、

P はアミド、エーテル、エステルまたは

アリール、フェニル、または置換されたアリールの何れかであり、

j は 0、1 または 2 であり、かつ

Q は  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  または  $-\text{SO}_2-$  である)

のオリゴマーの製造方法。

例 等許請求の範囲第 28 項の方法の生成物。

例 等許請求の範囲第 29 項の方法の生成物。

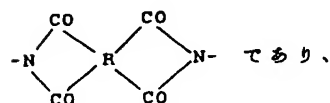
#### 3. 発明の詳細な説明

##### 技術分野および発明の背景

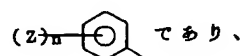
本発明は、ハブおよび多岐の放射アームを含み、各アームの末端が架橋性末端キヤップ部分の周りにある多次元オリゴマーに関する。このような化合物は、比較的 low molecular weight を有するが、高温において有用である高性能複合材料に硬化する。

エポキシ樹脂は、比較的安価であり、しかも使用しやすいから今日複合材料工業を支配している。しかしながら、エポキシ樹脂は、低熱安定性を有し、そして脆くなりやすい。エポキシ樹脂を使用できない条件において有用な、安価な「市販の」

20

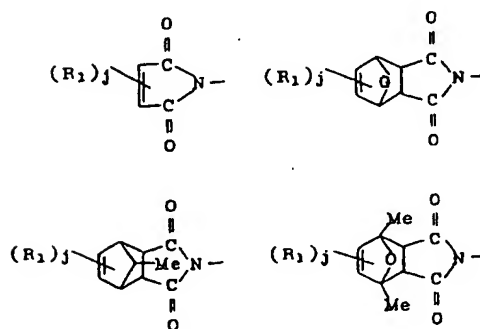


Y は



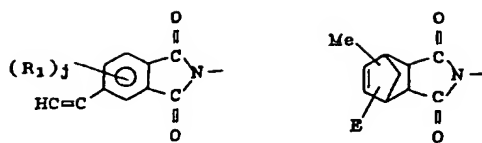
n は 1 または 2 であり、

Z は



21

22



であり、

R は原子価 4 を有する有機基であり、

R<sub>1</sub> は低級アルキル、低級アルコキシ、

アリール、フェニルまたは置換された

アリール（ヒドロキシルまたはハロゲン置換基を含む）の何れかであり、

j は 0、1 または 2 であり、

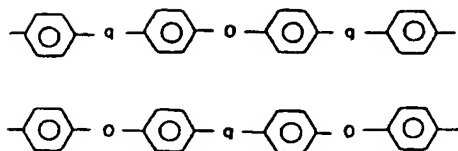
E はアリールまたはメタリルであり、

G は -CH<sub>2</sub>-、-S-、-O- または -SO<sub>2</sub>- であり、

q は原子価 2 の有機基であり、そして



2 3



からなる群から選ばれた化合物が好ましく、

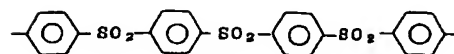
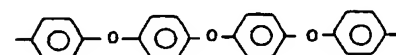
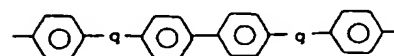
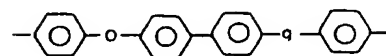
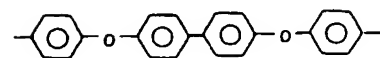
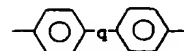
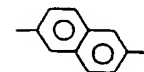
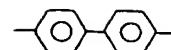
q は -SO<sub>2</sub>-、-CO-、-S- または -(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C- であり、そして -SO<sub>2</sub> または -CO- が好ましい。]

からなる群から選ばれた化合物を含むことを特徴とする、多次元形態を有する架橋可能なオリゴマーが提供される。説明されるように、これらのオリゴマーは、置換延長基 (Q) を有するかあるいは有せずに芳香族ハブおよび適切な末端キヤツプ部分の縮合により、高い安定性の短アーム多次元オリゴマーを与えることによつて製造される。

#### 発明の詳細な説明

オリゴマーの架橋における多次元形態によつて、

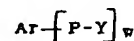
2 5



2 4

硬化すると耐溶媒性、高ガラス転移温度および剛性を有する複合材料が生成される。樹脂およびプレプレグは硬化前に容易に加工される。硬化された複合材料はその硬化温度を越えるガラス転移温度（融解温度）を有する。このような化合物は、比較的安価に容易に入手できる「市販の」出発原料から容易に製造できる。複合材料は、エポキシ樹脂とコスト競争可能であるが、宇宙航空用途（特に一層高い使用温度）用の一層良好な物性を有する。

本発明の特に好ましいオリゴマーは、一般式



（式中、Ar は芳香族基であり、

Y は架橋性末端キヤツプであり、

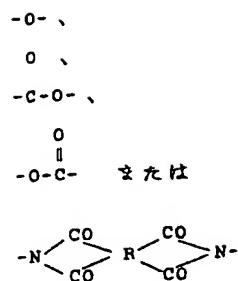
w は 2 より大の整数であり、そして Ar 基上の置換可能な水素の有効数より大きくなく、

P は -CONH-

-NHCO-

2 6

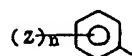




である)

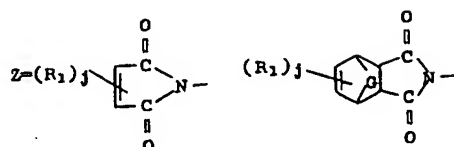
を有する。

架橋性末端キャップ(Y)は式



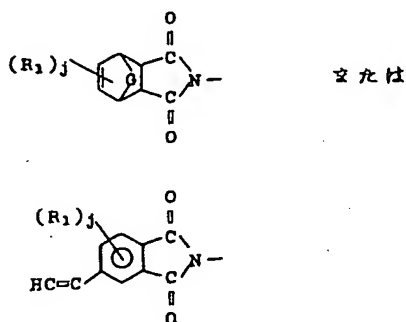
(式中、nは1または2であり、

Zは



27

い末端キャップとしては、



(式中、nは1または2(好ましくは2)であり、

jは0、1または2(好ましくは1)で

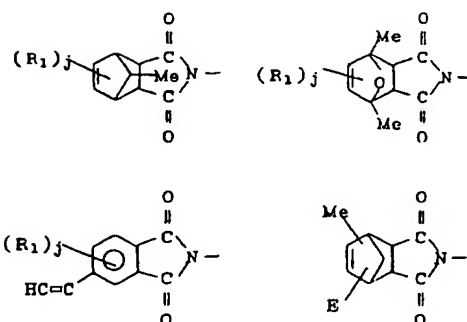
あり、

OおよびR<sub>1</sub>は前に定義された通りであ

る(但しR<sub>1</sub>は  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  が好ましい))

がある。

これらの多次元オリゴマーは、不活性雰囲気において芳香族ハブ単合体と末端キャップ反応体と



であり、

R<sub>1</sub>は低級アルキル、低級アルコキシ、

アリールまたは置換されたアリール

(任意の置換可能水素上にヒドロキシルまたはハロ-置換基を含む)

の何れかであり、

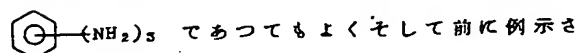
jは0、1または2であり、そして

Oは-CH<sub>2</sub>-, -S-, -O-または-SO<sub>2</sub>-である)

を有するフェニルイミドが好ましい。最も好まし

28

の、縮合によつて製造される。例えば、ハブは



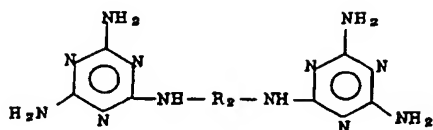
れた基の末端キャップは酸ハロゲン化物で停止し

てハブと末端キャップとの間にアミド結合(NHCO)を形成する。別法として縮合によつて逆配向

(CONH)のアミドを生成するように、ハブは酸ハロゲン化物および末端キャップアミンを含み得る。この一般型のエステルまたはエーテル多次元オリゴマーは、酸ハロゲン化物とフェノールとを反応させることによる、本発明者らの同時出願米国特許出願第810,817号明細書の例1~例7に従つて製造される。ジイミド結合は、アミンを末端基とするハブを二無水物およびアミンを末端基とする末端キャップを反応させることによつて形成される。

ハブ(Ar)前駆物質は、フェニル、ナフテル、ビフェニル、アザリニル(メラミン基を含む)アミンまたは酸ハロゲン化物あるいは同様に特許証の発行された米国特許第4,574,154号明細書

(これを参照することにより本明細書に組み入れる)に記述された一般式

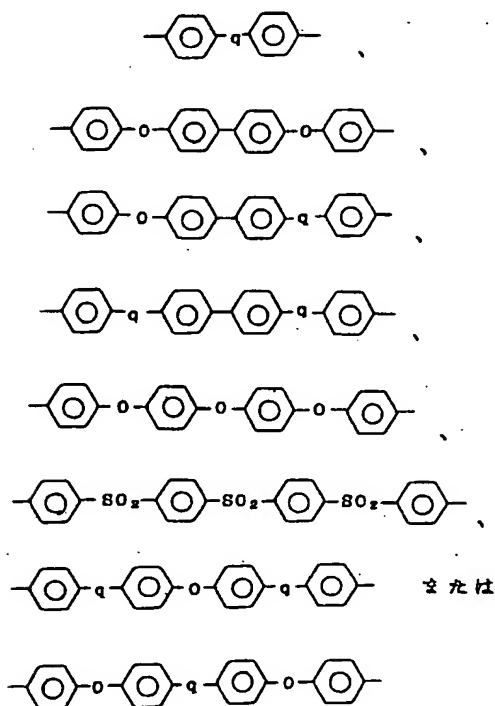


(式中、 $R_2$ は1個～12個の炭素原子を含有する2価の炭化水素残基である(かつ好ましくはエチレン))

のトリアジン誘導体からなる群から選ばれるのが好ましい。

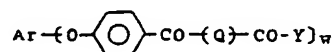
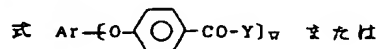
実質的に化学的誘導の反応体を、適切な溶媒中において不活性雰囲気下に通常混合して縮合を行う。反応混合物を、必要に応じて加熱して、反応を完了できる。オリゴマーの何れかを用いて、適切な溶媒中のオリゴマーを適切なプレプレグ化材料に適用することによってプレプレグを形成でき、そしてプレプレグは、高温において従来の真空袋詰め技術において硬化して、その硬化温度を超える

3 1



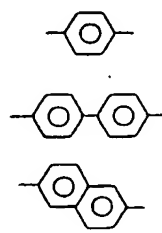
3 3

使用温度を有する複合材料を生成できる。架橋性末端キヤップは、化学誘導または加熱によつて硬化し、複合材料を複雑な三次元網目に明らかに結合して、硬化温度より高い熱安定性を有する生成物を生成する。



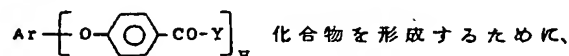
の化合物は、またさらに説明するようにウルマンエーテル合成、次いでフリーデル・クラフツ反応を用いても合成できる。

ここでQは



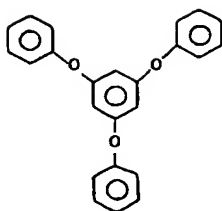
3 2

(式中、 $q$ は $-SO_2$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ または $-(CF_3)_2$ であり、好ましくは $-SO_2-$ または $-CO-$ である)である。



Cu ウルマン酸媒上で、塩基(NaOH)を用いて、DMAC中でハロゲン置換ハブをフェノールと反応させて、エーテル結合に対してパラの活性水素を有するエーテル「スター」を生成するのが好ましい。酸ハロゲン化物官能性をもつて停止した末端キヤップは、フリーデル・クラフツ反応においてこれらの活性アリール基と反応して望まれる生成物を生成できる。例えば、ウルマンエーテル反応においてトリクロロベンゼン1モルをフェノール約3モルと反応させて、一般式


3 4



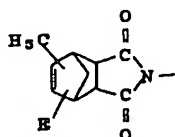
の中間体を生成できる。

次いで、この中間体を (Y)-COCl 約 3 モルと反応させて、最終の架橋可能なエーテル/カルボニルオリゴマーを生成できる。

同様に  $Ar(O-CO-Q-CO-Y)_n$  化合物を形成するために、ハブは、好ましくはウルマンエーテル合成においてハロゲン置換されたハブをフェノールと反応させて、 $Ar-(O-C_6H_4-CO-Y)_n$  化合物のエーテル中間体を生成することによって延長される。この中間体を、フリーデル・クラフツ反応において、式  $XOX-Q-COX$  の二価ハロゲン化合物および式

(Z)<sub>n</sub>- の末端キャップの適切な化学置換と

3 5



(式中、E はアリルまたはメタリルであり、かつ

n は 1 または 2 である)

の末端キャップを有する置換された、不飽和二環式イミドから形成された置合体が記載されている。

これらの二環式イミド末端キャップは、アミンとの縮合によって類似の無水物から製造され、そして DONA [ジメチルオキソナジック (dimethyl oxynadic)] およびナジック (nadic) キャップの間の温度範囲において硬化するオリゴマーを与える。

本発明のジイミドオリゴマーを形成するために、本質的に任意の二無水物 (脂肪族または芳香族) を使用できるが、ピロメリト酸二無水物またはベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物のような

3 7


混合して、所望の辺縁延長されたエーテル/カルボニルスターおよびスターバースト (star-burst) オリゴマーを生成する。

末端キャップ (Z) は異なつた温度において架橋する (すなわちこれらの不飽和は異なつた硬化温度において活性化される) ので、キャップは望まれる熱安定性の硬化された複合材料を得るように選ばなければならない。すなわち、オリゴマーの主鎖は、キャップの少なくとも硬化温度に安定でなければならない。多次元形態によつて、オリゴマーは、生成した複合材料の使用温度よりはるかに低い温度において硬化でき、従つてヘテロ原子によつて辺縁された完全に芳香族の主鎖は、熱安定性を増進するために好ましい。

米国特許第 4,604,437 号明細書を参照することにより本明細書に組み入れる。この特許明細書には、式

3 6

芳香族二無水物は、コスト、便利さおよび硬化された複合材料の熱安定性のために好ましい。脂肪族二無水物を用いる場合、二無水物は 5-(2,4-ジケトテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物 (MCTC) が好ましい。

式 (Z)<sub>n</sub>- の末端キャップは、米国特許

第 4,604,437 号明細書に記載された方法で、ベンズアミンのようなアミンで置換されたベンゼンが無水物と反応させることによって製造される。前記物質無水物の 1 製造方法は、米国特許第 3,105,839 号明細書に記載されている。

好ましい態様が表示され、そして記載されているが、技術の通常の熟練を有する者は本発明の概念から逸脱することなく記載された極に行い得る変形、修正または変更が認められよう。

従つて、記載は自由に解釈されなければならない、また限定が関連先行技術の回避に必要でない限り、特許請求の範囲は記載された態様に限定されては

ならない。

代理人 浅 村 皓

39

第1頁の続き

⑨Int.Cl. <sup>4</sup>		識別記号	庁内整理番号
// C 08 F	22/40	CGC	
		CGD	
		MNE	8620-4J
	38/00	MPU	7167-4J
C 08 J	5/24	CEZ	6363-4F